

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

JP 6111828
1327.005us1

5/9/3

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009891117 **Image available** WPI Acc No: 1994-171033/199421

XRAM Acc No: C94-078068 XRPX Acc No: N94-134797

Fuel pole material for methanol family - obt'd. by vapour depositing ferrous elements at least one of titanium@, zirconium@, niobium, tantalum, platinum@ gp. elements

Patent Assignee: MITSUBISHI MATERIALS CORP (MITV)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 6111828 | A | 19940422 | JP 92280984 | A | 19920925 | 199421 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 92280984 A 19920925

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| JP 6111828 | A | | 12 | H01M-004/86 | |

Abstract (Basic): JP 6111828 A

The fuel pole material is made by vapour depositing ferrous elements, one or more of Ti, Zr, Nb, and Ta, and one or more of Pt-gp elements on the surface of a metal matrix in an atmos. contg. one or more of N2 and O2, simultaneously irradiating one or more of ions of ferrous elements, metal elements, Pt-gp. elements, or inert gas by ion mixing, to form an amorphous alloy layer, and activating the surface of the amorphous alloy layer.

USE - For fuel pole material best suited to fuel cells using methanol, formaldehyde, or formic acid, as a methanol family fuel.

Dwg.1/2

Title Terms: FUEL; POLE; MATERIAL; METHANOL; FAMILY; OBTAIN; VAPOUR; DEPOSIT; FERROUS; ELEMENT; ONE; TITANIUM; ZIRCONIUM; NIOBIUM; TANTALUM; PLATINUM; GROUP; ELEMENT

Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Main): H01M-004/86

International Patent Class (Additional): C23C-014/16; H01M-004/88; H01M-004/90

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E04B

Manual Codes (EPI/S-X): X16-E06A

Derwent Registry Numbers: 0001-U; 0246-U; 0270-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-111828

(43) 公開日 平成6年(1994)4月22日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| H 0 1 M 4/86 | | M | | |
| C 2 3 C 14/16 | | 9271-4K | | |
| H 0 1 M 4/88 | | K | | |
| 4/90 | | M | | |

審査請求 未請求 請求項の数13(全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平4-280984

(22) 出願日 平成4年(1992)9月25日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 黒澤 進

茨城県那珂郡那珂町大字向山字六人頭1002

番地の14 三菱マテリアル株式会社那珂原

子力開発センター内

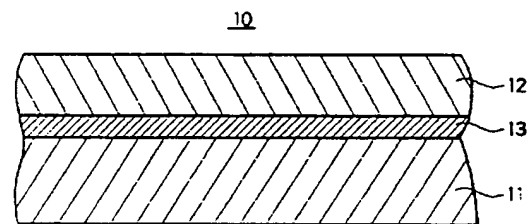
(74) 代理人 弁理士 須田 正義

(54) 【発明の名称】 燃料電池用燃料極材及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 メタノールの酸化に対する触媒活性が白金黒より高く、かつ使用環境下において十分な耐食性及び耐久性を有する。触媒担体と一体となった任意の大きさ又は形状を有し、かつ触媒担体の界面における腐食や剥離等がない。

【構成】 金属基材11とこの金属基材11の表面に形成されたアモルファス合金層12とを備えた燃料電池用燃料極材10であって、アモルファス合金層12は1種又は2種以上の鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた1種又は2種以上の金属元素と1種又は2種以上の白金族元素との合金中に窒素又は酸素のいずれか一方又は両方を含有し、かつアモルファス合金層12の表面が活性化処理される。金属基材11とアモルファス合金層12との界面にTi, Zr, Nb, Ta及び鉄族元素から選ばれた1種又は2種以上の元素を有するイオン注入層13を形成してもよい。



- 10 燃料電池燃料極材
- 11 金属基材
- 12 アモルファス合金層
- 13 イオン注入層

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基材(11)と、

前記金属基材(11)の表面に形成されたアモルファス合金層(12)とを備えた燃料電池用燃料極材(10)であって、
前記アモルファス合金層(12)は1種又は2種以上の鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた1種又は2種以上の金属元素と1種又は2種以上の白金族元素との合金中に窒素又は酸素のいずれか一方又は両方を含有し、かつ前記アモルファス合金層(12)の表面が活性化処理されたことを特徴とする燃料電池用燃料極材。

【請求項2】 金属基材(11)とアモルファス合金層(12)との界面にTi, Zr, Nb, Ta及び鉄族元素から選ばれた1種又は2種以上の元素を有するイオン注入層(13)が形成された請求項1記載の燃料電池用燃料極材。

【請求項3】 金属基材(11)の表面に1種又は2種以上の鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた1種又は2種以上の金属元素と1種又は2種以上の白金族元素とを窒素又は酸素のいずれか一方又は両方を含む雰囲気中で蒸着することによりアモルファス合金層(12)を形成する工程と、

前記アモルファス合金層(12)の表面を活性化処理する工程とを含む燃料電池用燃料極材の製造方法。

【請求項4】 金属基材(11)の表面に1種又は2種以上の鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた1種又は2種以上の金属元素と1種又は2種以上の白金族元素とを窒素又は酸素のいずれか一方又は両方を含む雰囲気中で蒸着すると同時に前記鉄族元素、金属元素、白金族元素又は不活性ガスのいずれか1種又は2種以上のイオンをイオンビームミキシング法により照射してアモルファス合金層(12)を形成する工程と、

前記アモルファス合金層(12)の表面を活性化処理する工程とを含む燃料電池用燃料極材の製造方法。

【請求項5】 金属基材(11)の表面に1種又は2種以上の鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた1種又は2種以上の金属元素と1種又は2種以上の白金族元素とを蒸着すると同時に窒素又は酸素のいずれか一方又は両方のイオンをイオンビームミキシング法により照射してアモルファス合金層(12)を形成する工程と、

前記アモルファス合金層(12)の表面を活性化処理する工程とを含む燃料電池用燃料極材の製造方法。

【請求項6】 金属基材(11)の表面にアモルファス合金層(12)を形成した後、表面を活性化処理する前に前記アモルファス合金層(12)に1種又は2種以上の白金族元素のイオンを照射する工程を含む請求項3ないし5いずれか記載の燃料電池用燃料極材の製造方法。

【請求項7】 金属基材(11)の表面にアモルファス合金層(12)を形成する前に、前記金属基材(11)の表面にTi, Zr, Nb, Ta及び鉄族元素から選ばれた1種又は2種以上の元素のイオンを照射してイオン注入層(13)を形成する工程を含む請求項3ないし6いずれか記載の

2

燃料電池用燃料極材の製造方法。

【請求項8】 金属基材(11)と、

前記金属基材(11)の表面に形成されたアモルファス合金層(12)と、

前記アモルファス合金層(12)の表面に形成された1種又は2種以上の白金族元素のイオンが照射された表面層(14)とを備えた燃料電池用燃料極材(20)であって、

前記アモルファス合金層(12)は1種又は2種以上の鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた1種又は2種以上の金属元素との合金中に窒素又は酸素のいずれか一方又は両方を含有し、かつ前記表面層(14)が活性化処理されたことを特徴とする燃料電池用燃料極材。

【請求項9】 金属基材(11)とアモルファス合金層(12)との界面にTi, Zr, Nb, Ta及び鉄族元素から選ばれた1種又は2種以上の元素を有するイオン注入層(13)が形成された請求項8記載の燃料電池用燃料極材。

【請求項10】 金属基材(11)の表面に1種又は2種以上の鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた1種又は2種以上の金属元素とを窒素又は酸素のいずれか一方又は両方を含む雰囲気中で蒸着することによりアモルファス合金層(12)を形成する工程と、

前記アモルファス合金層(12)の表面に1種又は2種以上の白金族元素のイオンを照射する工程と、

前記イオンが照射されたアモルファス合金層(12)の表面層(14)を活性化処理する工程とを含む燃料電池用燃料極材の製造方法。

【請求項11】 金属基材(11)の表面に1種又は2種以上の鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた1種又は2種以上の金属元素とを窒素又は酸素のいずれか一方又は両方を含む雰囲気中で蒸着すると同時に前記鉄族元素、金属元素又は不活性ガスのいずれか1種又は2種以上のイオンをイオンビームミキシング法により照射してアモルファス合金層(12)を形成する工程と、

前記アモルファス合金層(12)の表面に1種又は2種以上の白金族元素のイオンを照射する工程と、

前記イオンが照射されたアモルファス合金層(12)の表面層(14)を活性化処理する工程とを含む燃料電池用燃料極材の製造方法。

【請求項12】 金属基材(11)の表面に1種又は2種以上の鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた1種又は2種以上の金属元素とを蒸着すると同時に窒素又は酸素のいずれか一方又は両方のイオンをイオンビームミキシング法により照射してアモルファス合金層(12)を形成する工程と、

前記アモルファス合金層(12)の表面に1種又は2種以上の白金族元素のイオンを照射する工程と、

前記イオンが照射されたアモルファス合金層(12)の表面層(14)を活性化処理する工程とを含む燃料電池用燃料極材の製造方法。

【請求項13】 金属基材(11)の表面にアモルファス合

金属(12)を形成する前に、前記金属基材(11)の表面にTi, Zr, Nb, Ta及び鉄族元素から選ばれた1種又は2種以上の元素のイオンを照射してイオン注入層(13)を形成する工程を含む請求項10ないし12いずれか記載の燃料電池用燃料極材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は燃料電池に用いられる燃料極材及びその製造方法に関する。更に詳しくはメタノール、ホルムアルデヒド、辛酸等のメタノール系燃料を用いる燃料電池に好適な燃料極材及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】例えば、メタノールを燃料とするこの種のメタノール燃料電池は、燃料極でメタノールを酸化しその酸化反応で放出される化学的エネルギーを、直接かつ運動的に電気エネルギーに変換する電池であり、清浄なエネルギー変換システムとして期待されている。この電池の電解質は強酸或いは強アルカリであり、燃料極はメタノールの酸化に対し高い触媒活性を備え、かつ強酸或いは強アルカリに侵されない耐食性を有する必要がある。従来、メタノールを酸化させる燃料極として、比表面積が極めて大きく活性が高い微粉末の白金黒を金網や多孔質炭素板上に塗布した燃料極が一般的に用いられている。しかし、白金黒を触媒として使用するとメタノールの酸化による中間体が白金触媒に吸着してこの中間体が脱離し難くなるため、触媒活性が急激に低下してしまう問題点がある。

【0003】上記問題点を解決するために、Ni, Coの1種以上と、Ti, Zr又はNb, Taの1種以上の特定量からなるアモルファスを含む合金に、特定量のPtを添加した「メタノール系燃料電池電極用表面活性化アモルファス合金」が提案されている(特開昭63-11647)。この燃料極材は、高価なPtの添加量が極めて低いにも拘らず燃料電池の電気化学的酸化に対して極めて高い電極触媒活性を有するとともに、電解条件下の強酸或いは強アルカリ環境下で高耐食性を有する特長がある。また、アモルファス化することで白金の電子状態が僅かに変わることから、中間体の結合力が弱まり長寿命で活性のある燃料極が得られる利点もある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭63-11647号公報に示されるアモルファス合金は液体急冷法で作製されるため、その手法から合金形状は薄い帯材、細い線材、粉末等に制限され、任意の大きさ又は形状の燃料極材を製造することが困難であった。この点を解消するために、ステンレス鋼のような金属基材の表面にイオンビームスパッタリング法によりターゲットとほぼ同じ組成のアモルファス合金層を形成することが考えられるが、この方法で作製された燃料極材は薄膜形成過

程で生じる空孔(ピンホール)等の膜の欠陥を通して、メタノール酸化中に金属基板とアモルファス合金層との界面が腐食するため、アモルファス合金層が剥離して電極寿命が長くない欠点があった。

【0005】本発明の目的は、メタノールの酸化に対する触媒活性が白金黒より高く、かつ使用環境下において十分な耐食性及び耐久性を有する燃料電池燃料極材及びその製造方法を提供することにある。本発明の別の目的は、触媒担体と一体となった任意の大きさ又は形状を有し、かつ触媒担体の界面における腐食や剥離等のない燃料極材及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明の構成を図1及び図2により説明する。図1に示すように、本発明の第1燃料電池燃料極材は、金属基材11とこの金属基材11の表面に形成されたアモルファス合金層12とを備えた燃料電池用燃料極材10であって、アモルファス合金層12は1種又は2種以上の鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた1種又は2種以上の金属元素と1種又は2種以上の白金族元素との合金中に窒素又は酸素のいずれか一方又は両方を含む、かつアモルファス合金層12の表面が活性化処理されたことを特徴とする。

【0007】また図2に示すように、本発明の第2燃料電池燃料極材は、金属基材11とこの金属基材11の表面に形成されたアモルファス合金層12とこのアモルファス合金層12の表面に形成された1種又は2種以上の白金族元素のイオンが照射された表面層14とを備えた燃料電池用燃料極材20であって、アモルファス合金層12は1種又は2種以上の鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた1種又は2種以上の金属元素との合金中に窒素又は酸素のいずれか一方又は両方を含む、イオンが照射された表面層14が活性化処理されたことを特徴とする。第1及び第2燃料電池燃料極材とも、金属基材11とアモルファス合金層12との界面にTi, Zr, Nb, Ta及び鉄族元素から選ばれた1種又は2種以上の元素を有するイオン注入層13を形成してもよい。

【0008】本発明の第1燃料電池燃料極材10は以下に説明するA法により、また第2燃料電池燃料極材20は以下に説明するB法により、それぞれ作られる。A法及びB法ともそれぞれ3つの製法があり、結果として本発明には合計6つの製法がある。

<A-(1)法>図1に示すように、金属基材11の表面に鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた金属元素と白金族元素とを窒素又は酸素のいずれか一方又は両方を含む雰囲気中で蒸着することによりアモルファス合金層12を形成する。続いて、アモルファス合金層12の表面を活性化処理することにより燃料電池燃料極材10を製造する。

5

【0009】＜A-（2）法＞金属基材11の表面に鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた金属元素と白金族元素とを窒素又は酸素のいずれか一方又は両方を含む雰囲気中で蒸着すると同時に鉄族元素、前記金属元素、白金族元素又は不活性ガスのいずれか1種又は2種以上のイオンを照射するイオンビームミキシング法によりアモルファス合金層12を形成する。続いて、アモルファス合金層12の表面を活性化処理することにより燃料電池燃料極材10を製造する。

【0010】＜A-（3）法＞金属基材11の表面に鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた金属元素と白金族元素とを蒸着すると同時に、窒素又は酸素のいずれか一方又は両方のイオンをイオンビームミキシング法により照射してアモルファス合金層12を形成する。続いて、アモルファス合金層12の表面を活性化処理することにより燃料電池燃料極材10を製造する。A-（1）～（3）の方法において、金属基材11の表面にアモルファス合金層12を形成した後、この合金層12の表面を活性化処理する前にアモルファス合金層12の表面に白金族元素のイオンを照射してもよい。

【0011】＜B-（1）法＞図2に示すように、金属基材11の表面に鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた金属元素とを窒素又は酸素のいずれか一方又は両方を含む雰囲気中で蒸着することによりアモルファス合金層12を形成した後、アモルファス合金層に白金族元素のイオンを照射する。続いて、アモルファス合金層12の表面層14を活性化処理することにより燃料電池燃料極材20を製造する。

【0012】＜B-（2）法＞金属基材11の表面に鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた金属元素とを窒素又は酸素のいずれか一方又は両方を含む雰囲気中で蒸着すると同時に鉄族元素、Ti, Zr, Nb及びTaから選ばれた金属元素又は不活性ガスのイオンをイオンビームミキシング法により照射してアモルファス合金層12を形成した後、このアモルファス合金層12に白金族元素のイオンを照射する。続いて、アモルファス合金層12の表面層14を活性化処理することにより燃料電池燃料極材20を製造する。

【0013】＜B-（3）法＞金属基材11の表面に鉄族元素とTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた金属元素とを蒸着すると同時に窒素又は酸素のいずれか一方又は両方のイオンをイオンビームミキシング法により照射してアモルファス合金層12を形成した後、このアモルファス合金層12に白金族元素のイオンを照射する。続いて、アモルファス合金層12の表面層14を活性化処理することにより燃料電池燃料極材20を製造する。

【0014】A-（1）～（3）の方法及びB-（1）～（3）の方法において、図1及び図2に示すように金属基材11の表面にアモルファス合金層12を形成するのに先立ち、金属基材11の表面にTi, Zr, Nb、

6

Ta及び鉄族元素からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素のイオンを照射してイオン注入層13を形成してもよい。

【0015】本発明の金属基材としては、比較的耐食性を有し安価であることからステンレス鋼が好ましい。更に耐食性の向上を考えた場合には、Ti, Nb, Zr及びTa等の高耐食性金属が好ましい。アモルファス合金層を構成する鉄族元素としては、Fe, Co及びNiを、また白金族元素として、Pt, Pd, Ir, Rh, Ru及びOsをそれぞれ挙げることができる。鉄族元素はTi, Zr, Nb及びTaから選ばれた金属元素とともに合金層をアモルファス構造にする上で必要である。また白金族元素は燃料電池の電気化学的酸化活性のために必要な元素であって、中でもPt, Pdが好ましい。A法ではアモルファス合金層が①鉄族元素と②Ti等の特定の金属元素と③白金族元素とを蒸着することにより金属基材の表面に形成され、B法では①鉄族元素と②Ti等の特定の金属元素とを蒸着することにより金属基材の表面に形成される。蒸着手段としては、各種の蒸着法を採用し得るが、特に高真空度での成膜が可能な電子ビームによる真空蒸着又はターゲットを利用したイオンビームスパッタリング法が好ましい。

【0016】本発明のアモルファス合金層を形成する合金中には窒素又は酸素のいずれか一方又は両方を含む。窒素又は酸素の含有により、真空蒸着で問題となる合金層形成時のピンホール欠陥の発生を抑制でき、良質な膜厚を有する薄膜を形成できる。窒素又は酸素の他にアモルファス化に寄与する炭素を含有してもよい。アモルファス合金層中に含有させるための窒素又は酸素のイオン照射、アモルファス合金層を成膜する前のイオン注入層を形成するためのTi, Zr, Nb, Ta又は鉄族元素のイオン照射、アモルファス合金層の表面への白金族元素のイオン照射等は、蒸着機構とともに設けられるイオン注入機構により行われる。アモルファス合金層は蒸着条件又はイオン注入条件に応じて3～300μmの厚さに成膜することができる。アモルファス合金層の表面を活性化処理するには、アモルファス合金層を酸で処理するのが好ましい。酸としては、鉄族元素とともに、Ti, Zr, Nb及びTa等の金属元素の溶解が均一に行なわれるようフッ酸を用いることが好ましい。

【0017】

【作用】本発明のA法によれば、金属基材の表面に①鉄族元素と②Ti等の特定の金属元素と③白金族元素とを蒸着することにより触媒活性が高く、アモルファス構造の合金層を形成することができる。また本発明のB法によれば、金属基材の表面に①鉄族元素と②Ti等の特定の金属元素とを蒸着してアモルファス構造の合金層を形成した後、このアモルファス合金層の表面に③白金族元素をイオン照射することにより、白金族元素がより一層アモルファス合金層の表面層に集まり、少量の白金族金

7

属量で触媒活性を得ることができる。この蒸着時に併せて空素又は酸素のいずれか一方又は両方を3通りの方法で含有させることにより、空素又は酸素のいずれか一方又は両方の原子が蒸着原子と衝突する。この結果、蒸着原子は変位を与えられ再配列化し、またそれに続く原子のマイグレーション効果から、形成されるアモルファス合金層のピンホール中に空素、酸素または蒸着原子のいずれかが落下するので、この合金層のピンホールの発生を抑制できる。

【0018】アモルファス合金層が形成された金属基材を酸に浸漬すると、白金族元素を除く他の金属成分のみが選択的かつ均一に溶出し、有効表面積が増大するとともに表面に白金族元素が均一に露出する。これによりメタノールの酸化に対する触媒活性が白金黒より高く、かつ使用環境下において優れた耐食性及び耐久性を有する燃料電池燃料極材が得られる。また成膜法が蒸着であるので、任意の大きさ又は形状の燃料電池燃料極材が得られる。またA-(2)法及びB-(2)法で蒸着と同時に蒸着する元素と同一元素と不活性ガスのイオンをイオンビームミキシング法により照射することにより、金属基材とアモルファス合金層との密着性を向上でき、しかも合金層の緻密化、平滑化し易くなる。またA法及びB法とも、金属基材とアモルファス合金層との界面にTi, Zr, Nb, Ta及び鉄族元素から選ばれた1種又は2種以上の元素を有するイオン注入層を形成すれば、イオン注入による打ち込み効果と基材の深さ方向に成分組成が段階的に変化した構造によって金属基材とアモルファス合金層との密着性が一層向上し、アモルファス合金層が剥離しにくくなる。更にA法において、B法と同様にアモルファス合金層を形成した後、合金層の表面を活性化処理する前にこのアモルファス合金層に白金族元素のイオンを照射すれば、アモルファス合金層の表面の白金族元素量を富化させて高活性化できる。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

<実施例1~25>まず、金属基材として縦20mm、横20mm、及び厚さ2mmのステンレス鋼板(SUS304)を用意し、この片面を鏡面研磨して超音波洗浄を施した後、イオン照射機構と蒸着機構を備えた真空チャンバ内に設置した。続いて、このチャンバ内を真空度が 5×10^{-6} Torrになるまで真空引きした後、イオン源からアルゴン(Ar)イオンを加速電圧5keVの条件でステンレス鋼板の鏡面に5分間照射して表面洗浄のための前処理を施した。

【0020】次いで、下記の表1~5に示す膜の形成条件で、厚さ3 μ mのアモルファス合金層がステンレス鋼板の表面に被覆された複合材料を得た。なお、下記の表1~5において、スパッタリング蒸着(イオンビームスパッタリング)でのアルゴン(Ar)イオンの照射は加

8

速電圧3keV、イオン電流1.5Aの条件で行った。また、イオンビームミキシングのための酸素(O)イオン又は空素(N)イオンの照射は加速電圧20keV、イオン電流15mAの条件で、イオンビームミキシングのためのNi, Nb, Pt, Pdの金属イオンの照射は加速電圧120~150keV、イオン電流0.2~0.5mAの条件で、それぞれ行った。更に、成膜前後のイオン注入層形成のためのイオン注入は加速電圧120~150keV、ビーム電流0.2~0.5mAの条件で行った。更に、ステンレス鋼板上の各アモルファス合金層を市販の46重量%濃度のフッ酸溶液に数分間浸漬して処理することによって25種の燃料電池用燃料極材を製造した。

【0021】<比較例1>実施例1と同様な研磨、表面洗浄処理を施したステンレス鋼板上に、汎用されているマグネトロンスパッタリング装置により厚さが3 μ mで、組成がNi-40原子%Nb-1.5原子%Pd(空素原子含有)のアモルファス合金層を形成して複合材料を得た。続いて、ステンレス鋼板上のアモルファス合金層を市販の46重量%濃度のフッ酸溶液に数分間浸漬して処理することによって燃料電池用燃料極材を製造した。

【0022】<比較例2>実施例1と同様な研磨、表面洗浄処理を施したステンレス鋼板の表面に、Ni-40原子%Ta-1.5原子%Pd(空素原子含有)の組成のターゲットを用いて、加速電圧3keV、イオン電流1.5AのArイオンでイオンビームスパッタリング蒸着を行うと同時に別のイオン源からArイオンを引出し、加速電圧150keV、イオン電流2.0mAの条件でイオン照射してターゲットとほぼ同組成のアモルファス合金層が被覆された複合材料を得た。続いて、ステンレス鋼板上のアモルファス合金層を市販の46重量%濃度のフッ酸溶液に数分間浸漬して処理することによって燃料電池用燃料極材を製造した。

【0023】<比較例3>実施例1と同様な研磨、表面洗浄処理を施したステンレス鋼板に厚さ3 μ mのPt-Ir合金層をイオンビームスパッタリング蒸着法により形成して複合材料を得た。続いて、ステンレス鋼板上のPt-Ir合金層を市販の46重量%濃度のフッ酸溶液に数分間浸漬して処理することによって燃料電池用燃料極材を製造した。

【0024】実施例1~25及び比較例1~3の燃料電池用燃料極材を電解槽内の0.5モルH₂SO₄+1モルCH₃OH溶液にそれぞれ浸漬し、0.4V(SCE、標準分極電位)の分極電位においてメタノールの酸化速度を電気化学的に測定した。更にその分極電位で放置して、酸化速度が減速するまでの時間を測定し寿命とした。また、これら使用後の燃料電池用燃料極材の断面組織を走査電子顕微鏡(SEM)で観察し、ステンレス鋼基材界面での腐食の有無を調べた。これらの結果を下記

の表1～6に示す。
(以下、本頁余白)

* [0025]
* [表1]

| | アモルフィス合金の形成条件 | | | | 0.4V(SCE) 定電位分極で のメタノール 酸化速度 $\times 10^3 (A/m^2)$ | 電極寿命 (日) | メタノール酸化後 の燃料極材の断面 組織をSEMで観察 した評価結果 |
|---|------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------------|
| | 成膜前の SUS基板表 面のイオン 注入層の有 無・種類 | 成膜条件 | アモルフィス 合金組成 (%は原子%) | 成膜後の 合金層への イオン注入 層の有無 ・種類 | | | |
| | | 成膜手段 | 成膜手段 | | | | |
| 1 | 無 | Fe-Ti-Pt 系ターゲット を用いたイ オンビーム 法による蒸着 | Fe-40%Ti -1.5%Pt (窒素含有) | 無 | 2.90 | >15 | メタノール酸化後 の燃料極材の断面 組織をSEMで観察 した評価結果 |
| 2 | 無 | Ni-Ta-Pt 系ターゲット を用いたイ オンビーム 法による蒸着 | Ni-40%Ta -1.5%Pt (窒素含有) | 無 | 2.93 | 同上 | メタノール酸化前 の断面組織と比べて 燃料極材の組織変化 が認められず、 腐食なし |
| 3 | 無 | Ni-Nb-Pt 系ターゲット を用いたイ オンビーム 法による蒸着 | Ni-40%Nb -1.0%Pt- 0.5%Pd (窒素含有) | 無 | 2.95 | 同上 | 同上 |
| 4 | 無 | Ni-Ti-Nb -Pt系ターゲット を用いたイ オンビーム 法による蒸着 | Ni-20%Ti -20%Nb -1.5%Pt (窒素含有) | 無 | 2.87 | 同上 | 同上 |
| 5 | 無 | Ni-Ti-Zr -Pt系ターゲット を用いたイ オンビーム 法による蒸着 | Ni-20%Ti -20%Zr -1.5%Pt (窒素含有) | 無 | 2.90 | 同上 | 同上 |

[0026]

[表2]

| アモルファス合金層の形成条件 | | | | | | | 0.4V(SCE) 定電位分極で のメタノール 酸化速度 ×10 ³ (A/m ²) | 電極寿命 (日) | メタノール酸化後 の燃料極材の断面 組織をSEMで観察 した評価結果 |
|--------------------------------------|------------------|---------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 成膜前の SUS基板表 面のイオン 注入層の有無・種類 | 成膜条件 | | アモルファス 合金組成 (%は原子%) | 成膜後の 合金層への イオン注入 層の有無・種類 | | | | | |
| | 成膜手段 | 成膜手段 | | | | | | | |
| 6 | 無 | Co-Nb-Pd 系ターゲット を用いた スパッタリ ング蒸着 | 窒素イ ンガス シリンダ | Co-40%Nb -1.5%Pd (窒素含有) | Pdイオン注入 層 (層組成 :Co-40%Ta -5.0%Pd, 窒素含有) | 2.88 | >15 | メタノール酸化前 の断面組織と比べて 基体界面の組織変化 が認められず、 腐食なし | |
| | | Ni, Nbをタ ーゲット として、 電子ビーム 蒸着する | Pdイ ンガス シリンダ | Ni-40%Nb -1.5%Pd (窒素含有) | 無 | 2.90 | 同上 | 同上 | |
| 7 | 無 | | | | | | | | |
| 8 | Ni, Nbイオン 注入層 | Ni-Nb-Pd 系ターゲット を用いた スパッタリ ング蒸着 | Niイ ンガス シリンダ | 同上 | 無 | 2.92 | 同上 | 同上 | |
| 9 | Niイオン 注入層 | 同上 | Nbイ ンガス シリンダ | 同上 | 無 | 2.89 | 同上 | 同上 | |
| 10 | 無 | Ni-Ta-Pt 系ターゲット を用いた スパッタリ ング蒸着 | 無 | Ni-40%Ta -1.5%Pt (酸素含有) | 無 | 2.90 | 同上 | 同上 | |

[0027]

[図3]

| アモルファス合金層の形成条件 | | | | | | | 電極寿命 (日) | メタノール酸化後 の燃料極材の断面 組織をSEMで観察 した評価結果 |
|------------------------------------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 成膜前の SUS基板表 面のイオン 注入層の 有無・種類 | 成膜条件 | | アモルファス 合金組成 (%は原子%) | 成膜後の 合金層への イオン注入 層の有無 ・種類 | 0.4V(SCE) 定電位分極で のメタノール 酸化速度 $\times 10^3 (A/n^2)$ | | | |
| | 蒸着手段 | 注1)注2) 手段 | | | | | | |
| 11 | 無 | Ni, Nbを アモルファス方 式で0.5中 電子ビーム 蒸着 | Pt44% Ir-4% Ni33% | 無 | 2.85 | >15 | メタノール酸化前 の燃料極材の断面 組織と比べて 基体界面の組織変化 が認められず、 腐食なし | |
| 12 | 無 | Ni-Ta-Pt 系ターゲット を用いた スパッタリング 蒸着 | 同上 | 無 | 2.83 | 同上 | 同上 | |
| 13 | 無 | Ni-Ta-Pd 系ターゲット を用いた N ₂ 中10 ⁻³ Torr 蒸着 | Ni-40%Ta -1.5%Pd (窒素含有) | Pd44%注入層 (層組成: Co-40%Nb- 3.0%Pd, 窒素含有) | 2.91 | 同上 | 同上 | |
| 14 | 無 | 同上 | Ar44% Ir-4% Ni33% | 同上 | 2.90 | 同上 | 同上 | |
| 15 | Nbイオン 注入層 | Ni-Nb-Pd 系ターゲット を用いた N ₂ 中10 ⁻³ Torr 蒸着 | 無 | Pd44%注入層 (Ni-40%Nb- 5.0%Pd, 窒素含有) | 2.90 | 同上 | 同上 | |

実
施
例

[0028]

[表4]

| アモルファス合金層の形成条件 | | | | | | 電極寿命 (日) | メタノール酸化後 の燃料極材の断面 組織をSEMで観察 した評価結果 |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------------------|
| 成膜前の SUS基板表 面のイオン 注入層の有無・種類 | 成膜条件 | | アモルファス 合金組成 (%は原子%) | 成膜後の 合金層への イオン注入 層の有無 ・種類 | 0.4V(SCE) 定電位分極で 得たメタノール 酸化速度 $\times 10^3$ (A/m ²) | | |
| | 蒸着手段 | ミツガ 手段 | | | | | |
| 16 Nbイオン 注入層 | Ni-Nb-Pd 系ターゲット を用いた、 N ₂ 中スパッタ リング蒸着 | Arイッ ビーム ミツガ | Ni-40%Nb -1.5%Pd (窒素含有) | Pdイッ注入層 (層の組成 Ni-40%Nb- 5.0%Pd、 窒素含有) | 2.93 | >15 | メタノール酸化後の 断面組織と比べて 基材界面の組織変化 が何れ認められず、 腐食なし |
| 17 Taイオン 注入層 | Ni-Ta-Pd 系ターゲット を用いた、 N ₂ 中スパッタ リング蒸着 | N ₂ イッ ビーム ミツガ | Ni-40%Ta -1.5%Pd (窒素含有) | Pdイッ注入層 (層の組成 Ni-40%Ta- 5.0%Pd、 窒素含有) | 2.94 | 同上 | 同上 |
| 18 Niイオン 注入層 | Ni-Ta-Pt 系ターゲット を用いた、 N ₂ 中スパッタ リング蒸着 | 無 | Ni-40%Ta -1.5%Pt (窒素含有) | 無 | 2.89 | 同上 | 同上 |
| 19 同上 | Ni-Ta-Pt 系ターゲット を用いた、 N ₂ 中スパッタ リング蒸着 | N ₂ イッ ビーム ミツガ | 同上 | 無 | 2.87 | 同上 | 同上 |
| 20 無 | Co-Nb 系ターゲット を用いた、 N ₂ 中スパッタ リング蒸着 | 無 | Co-40%Nb (窒素含有) | Pdイッ注入層 (Co-40%Nb -3.0%Pd、 窒素含有) | 2.93 | 同上 | 同上 |

実
施
例

[0029]

[表5]

| アモルファス合金層の形成条件 | | | | | | | 電極寿命 (日) | メタノール酸化後 の燃料極材の断面 組織をSEMで観察 した評価結果 |
|--------------------------------------|--------------|---------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------|-------------|---------------------------------------------------------|
| 成膜前の SUS基板表 面のイオン 注入層の有無・種類 | 成膜条件 | | アモルファス 合金組成 (%は原子%) | 成膜後の 合金層への イオン注入 層の有無・種類 | 0.4V(SCE) 定電位分極で 測定したメタノール 酸化速度 $\times 10^3$ (A/m ²) | | | |
| | 蒸着手段 | ミッシング 手段 | | | | | | |
| 21 | 無 | Co-Nb 系ターゲット を用いた 真空中スパッタ リング蒸着 | Arイオン ビーム ミッシング | Co-40%Nb (窒素含有) | Pdイオン注入層 (層の組成: Ni-40%Nb- 3.0%Pd, 窒素含有) | 2.91 | >15 | メタノール酸化前 の断面組織と比べて 基材界面の組織変化 が何ら認められず、 腐食なし |
| 22 | 無 | Co-Nb 系ターゲット を用いた 真空中スパッタ リング蒸着 | N ₂ イオン ビーム ミッシング | 同上 | 同上 | 2.94 | 同上 | 同上 |
| 23 | Nbイオン 注入層 | Co-Nb 系ターゲット を用いた 真空中スパッタ リング蒸着 | 無 | 同上 | 同上 | 2.96 | 同上 | 同上 |
| 24 | 同上 | 同上 | Arイオン ビーム ミッシング | 同上 | 同上 | 2.87 | 同上 | 同上 |
| 25 | 同上 | Co-Nb 系ターゲット を用いた 真空中スパッタ リング蒸着 | N ₂ イオン ビーム ミッシング | 同上 | 同上 | 2.90 | 同上 | 同上 |

実
施
例

[0030]

[表6]

| | アモルファス合金層の形成条件 | | | | | 成膜後の合金層へのイオン注入の有無・種類 | 0.4V(SCE)定電位分極でのメタノール酸化速度 $\times 10^2 (A/m^2)$ | 電極寿命(日) | メタノール酸化後の燃料極材の断面組織をSEMで観察した評価結果 |
|----|-------------------------|------|-----------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|----------------------------------------------------|---------|---------------------------------|
| | 成膜前のSUS基板表面のイオン注入の有無・種類 | 成膜条件 | | アモルファス合金組成(%は原子%) | | | | | |
| | | 成膜手段 | 蒸着手段 | | | | | | |
| 比較 | 1 | — | マグネトロンの蒸着 | — | Ni-40%Nb -1.5%Pd | — | 2.55 | 4 | 基板表面での腐食が全面的に著しく進行していたのが確認された。 |
| | 2 | 無 | Ni-Ta-Pt系ターゲットを用いたマグネトロンの蒸着 | Arガス中で蒸着 | Ni-40%Nb -1.5%Pt | 無 | 2.73 | 10 | 基板表面での腐食が一部進行しているのが確認された。 |
| 例 | 3 | — | マグネトロンの蒸着 | — | (Pt-Ir合金層) | — | 2.39 | 5 | 基材からPt-Ir合金層が完全に剥離した。 |

【0031】表1～6の結果より、本発明の燃料電池用燃料極材は比較品と比べてメタノール酸化速度が速く、また電極寿命が15日以上と長く、更に燃料極材が金属基板の表面で腐食したりアモルファス合金層が金属基板から剥離していないことが判る。

【0032】

【発明の効果】本発明で得られる燃料電池用燃料極材は、以下の効果を奏する。

(a) メタノールの酸化に対する触媒活性が白金黒より高く、かつ使用環境下において優れた耐食性及び耐久性が

付与され、更に形状的な制約のない任意形状の燃料電池燃料極材が得られる。

(b) イオン注入による打ち込み効果と基材の深さ方向に成分組成が段階的に変化した構造を有する密着性の優れたイオン注入層（界面層）を形成できるため、この後にアモルファス層を形成し、更に白金族元素イオンを照射し、酸で処理することにより、表面に白金族元素が均一に露出したアモルファス合金層と金属基材との密着性が一層よく、かつ全体的に耐剥離性に富んだ燃料電池燃料極材を製造できる。

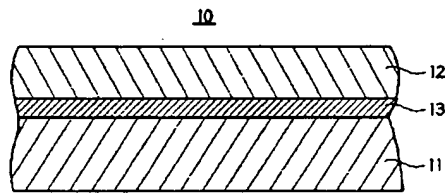
21

(c) アモルファス合金層の表面を活性化処理する前にこの合金層に白金族元素のイオンを照射することにより、アモルファス合金層の表層の白金族元素を富化させて高活性化できるとともに、白金族元素の総使用量を減らし製造コストを低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1燃料電池燃料極材の構成を示す要部拡大断面図。

【図1】



- 10 燃料電池燃料極材
- 11 金属基材
- 12 アモルファス合金層
- 13 イオン注入層

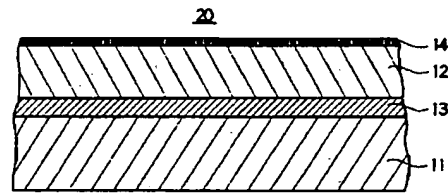
22

【図2】本発明の第2燃料電池燃料極材の構成を示す要部拡大断面図。

【符号の説明】

- 10, 20 燃料電池燃料極材
- 11 金属基材
- 12 アモルファス合金層
- 13 イオン注入層
- 14 アモルファス合金層の表面層

【図2】



- 11 金属基材
- 12 アモルファス合金層
- 13 イオン注入層
- 14 アモルファス合金層の表面層
- 20 燃料電池燃料極材